

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

HARUNA et al

Atty. Ref.: **1858-30**

Serial No. **10/009,304**

Group: **(Unknown)**

Filed: **December 7, 2001**

Examiner: **(Unknown)**

For: **NUCLEATING AGENT**

* * * * *

September 26, 2002

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, DC 20231

PETITION UNDER 37 CFR §§ 1.42 AND 1.47

05/30/2002 07:45:11 00000031 10009304

00 708323 Sir: 130.00 EP

Petition is hereby made pursuant to 37 CFR §1.42 and 1.47(a) to accept the above-identified application for examination in the absence of the signature of one of the joint inventors, namely Masayuki Takahashi, who is deceased and whose heiress-in-law must be deemed to be unavailable and/or to have constructively refused to join in the subject application after being presented with the application papers for a reasonable time period.

In support of this petition, there is attached hereto a Factual Declaration by Hideo NAKANO which sets forth sufficient facts which demonstrate that the heiress-in-law of the decedent's estate, Ms. Yuko Takahashi, was located only after substantial diligent efforts and then has not joined in the application after being provided with a reasonable time to review the application papers.

By way of background, the deceased inventor, Mr. Masayuki Takahashi, is also a named co-inventor of U.S. Patent application Serial No. 09/702,828 filed on November 1, 2000 (hereinafter "the '702 application). Hence, the assignees efforts to locate and secure joinder of the heiress-in-law of the deceased inventor's estate, Ms. Yuko Takahashi, are factually germane to her unavailability and/or constructive refusal to join in the subject application.

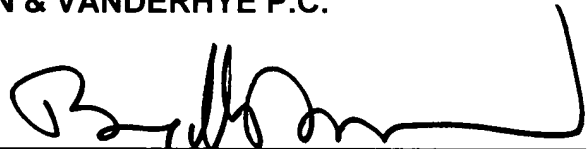
The petition fee set forth in 37 CFR §1.17(h) is also attached.

A favorable decision on the merits of this Petition is awaited. Specifically, the granting of Rule 47 status to this application is requested.

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By: _____


Bryan H. Davidson
Reg. No. 30,251

BHD:fmh
1100 North Glebe Road, 8th Floor
Arlington, VA 22201-4714
Telephone: (703) 816-4000
Facsimile: (703) 816-4100

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Tohru Haruna et all

Atty. Ref.: 1858-30

Serial No. 09/009,304

Group: (Unknown)

Filed : December 7, 2001

Examiner: (Unknown)

For: NUCLEATING AGENT

* * * * *

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, DC 20231

**FACTUAL DECLARATION IN SUPPORT OF PETITION UNDER RULES
42 AND 47**

The undersigned, Hideo NAKANO, hereby declares and states that:

1. I am currently, and for all times relevant to the facts stated herein have been, employed by Asahi Denka Kogyo KK, (hereinafter "Asahi Denka") the assignee of the invention disclosed and claimed in the above-identified application.
2. From item 2 to item 7 are facts related to a pending application USSN 09/702,828. One of the listed inventors, Mr. Masayuki Takahashi, was employed by Asahi Denka, until his recent death. Due to Mr. Takahashi's death, Asahi Denka's patent agent asked that the decedent's wife and legal representative as his heiress-in-law, Ms. Yuko Takahashi, be presented with the necessary formal application documents for the application of USSN 09/702,828 so that she may

execute the same on behalf of her deceased husband pursuant to 37 CFR § 1.42.

3. Under my direction and control, I attempted to contact Ms. Yuko Takahashi at her last known address, namely: 4-15-26 Midori-Machi, Tokorozawa-City, Saitama 359-1111 Japan. Specifically, under my direction and control, an employee of Asahi Denka, Mr. Tsutomu MATSUURA, made a personal visit to the address noted above where Mr. Takahashi and his wife, Ms. Yuko Takahashi were last known to have lived together. This visit revealed that only the decedent's mother was home alone and that, according to her, the decedent's wife, Ms. Yuko Takahashi, had not lived there for some time. The decedent's mother further noted that she did not know of Ms. Yuko Takahashi's new address.
4. We attempted to locate the decedent's wife by contacting her mother through information provided by the decedent's mother. In this regard, due to her advanced age, the decedent's mother did not recall the specific address and phone number of Ms. Yuko Takahashi's mother and had no known documents in her possession which would aid in her recollections on this point. About all the decedent's mother could recall was the name of the train station near the home of Ms. Yuko Takahashi's mother.
5. Under my direction and control, I therefore further attempted to locate Ms. Yuko Takahashi by conducting an internet telephone directory search. Attached hereto as Exhibit A are copies of monitor screens from that search. A telephone listing for Ms. Yuko Takahashi could not be found.
6. Ms. Yuko Takahashi's residence was finally located from a resident registration card issued by the municipal office where she is believed to now reside. A copy of that resident registration card is attached as Exhibit B.
7. I thereafter sent two registered mail letters on October 16, 2001 and

November 6, 2001, Exhibits C and D, respectively, to Ms. Yuko Takahashi's residence address shown in the registration card of Exhibit B. Copies of the registration receipts for such letters are attached as Exhibits E and F, respectively. In my letters, I requested that she sign the documents enclosed with our Japanese Patent Agent's letters (copies of such letters being appended hereto as Exhibits G and H).

8. The facts above, from item 2 to item 7, are described in the SUPPLEMENTAL FACTUAL DECLARATION IN SUPPORT OF PETITION UNDER RULES 42 AND 47 relating to a pending application USSN 09/702,828 which involves the same inventor as the decedent Mr. Masayuki I attached hereto a copy of it for reference as Exhibit 1.
9. Consequently, I sent a registered mail letter on August 1, 2002 to Ms. Yuko Takahashi's residence address, which is shown in the registration card of Exhibit B, for the subject application (USSN 09/009,304). Copy of the registration receipt for the letter is attached as Exhibit 2. In my letter, I requested Ms. Yuko Takahashi to sign the documents enclosed (a set of duplicate is attached as Exhibits 3 together with partial translations into English).
10. As of this date, there have been no replies from Ms. Yuko Takahashi to the registered letter identified above in paragraph 9 above.
11. I declare further that all statements made herein of my knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Respectfully Submitted,

ASAHI DENKA KOGYO K.K.

September 19, 2002

Date Signed

Hideo Nakano

By: Hideo NAKANO

Title: Manager of Patent & Information Section-Urawa
Planning Department, R & D Division

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Masauki TAKAHASHI et al

Atty. Ref.: 1858-23

Serial No. 09/702,828

Group: 1714

Filed: November 1, 2000

Examiner: (Unknown)

For: AUTOMOBILE INTERIOR OR EXTERIOR TRIM MATERIAL

* * * * *

December 18, 2001

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, DC 20231

RENEWED PETITION UNDER 37 CFR §§ 1.42 AND 1.47

Sir:

This paper is being filed responsive to the "Decision Refusing Status Under 37 CFR 1.47(a)" dated July 19, 2001, which set a nominal response due date of September 19, 2001. Pursuant to 37 CFR 1.136(a), applicants hereby petition for a time extension from such nominal due date of two (2) months up to, and including, December 19, 2001. The appropriate extension fee in the amount of \$400 is attached.¹

Applicants again renew their Petition pursuant to 37 CFR §1.42 and 1.47(a) to accept the above-identified application for examination in the absence of the signature of one of the joint inventors, namely Masayuki Takahashi, who is deceased and whose

¹ The Commissioner is hereby authorized to charge any fee deficiency deemed necessary for the consideration of this paper to the undersigned's Deposit Account No. 14-1140.

heiress-in-law cannot be located. In this regard, the Petition filed on April 11, 2001 is expressly incorporated hereinto by reference.


In further support of this renewed Petition, there is attached hereto a Supplemental Declaration of Hideo NAKANO which specifically addresses the criticisms noted in the Decision dated July 19, 2001. In this regard, it will be observed from the Exhibits accompanying the Supplemental Declaration that diligent efforts have recently been pursued to locate Ms. Yuko Takahashi, the heiress-in-law of the deceased inventor, Mr. Masayuki Takashi. Such diligent efforts, however, have yet to locate Ms. Takahashi as of November 20, 2001.

It is believed that the totality of the factual evidence now of record makes it quite clear that Rule 47 status should be accorded to the present application. Such favorable action is therefore solicited.

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By: _____



Bryan H. Davidson
Reg. No. 30,251

BHD:fmh
1100 North Glebe Road, 8th Floor
Arlington, VA 22201-4714
Telephone: (703) 816-4000
Facsimile: (703) 816-4100

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Masayuki TAKAHASHI et all

Atty. Ref.: **1858-23**

Serial No. **09/702,828**

Group: **1714**

Filed: **November 1, 2000**

Examiner: **(Unknown)**

For: **AUTOMOBILE INTERIOR OR EXTERIOR TRIM
MATERIAL**

* * * * *

Honorable Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, DC 20231

**SUPPLEMENTAL FACTUAL DECLARATION IN SUPPORT OF
PETITION UNDER RULES 42 AND 47**

Sir:

The undersigned, **Hideo NAKANO**, hereby declares and states that:

1. I am the same individual who executed on April 4, 2001, the "Factual Declaration In Support of Petition Under Rules 42 and 47" (hereinafter "the original Factual Declaration") in connection with the above-identified matter. All facts stated in the original Factual Declaration are hereby incorporated expressly by reference as if the same were set forth herein.
2. On information and belief, I understand the United States Patent and Trademark Office has criticized the facts submitted with the original

Factual Declaration as being insufficient to establish diligent effort in trying to find or reach the heiress-in-law, Ms. Yuko Takahashi, of the deceased (and thereby non-signing) inventor, Mr. Masayuki Takahashi.

3. In order to address such criticisms, under my direction and control, I further attempted to locate Ms. Yuko Takahashi by conducting an internet telephone directory search. Attached hereto as Exhibit A are copies of monitor screens from that search. A telephone listing for Ms. Yuko Takahashi could not be found.
4. Ms. Yuko Takahashi's residence was finally located from a resident registration card issued by the municipal office where she is believed to now reside. A copy of that resident registration card is attached as Exhibit B.
5. I thereafter sent two registered mail letters on October 16, 2001 and November 6, 2001, Exhibits C and D, respectively, to Ms. Yuko Takahashi's residence address shown in the registration card of Exhibit B. Copies of the registration receipts for such letters are attached as Exhibits E and F, respectively. In my letters, I requested that she sign the documents enclosed with our Japanese Patent Agent's letters (copies of such letters being appended hereto as Exhibits G and H).
6. As of November 20, 2001, there have been no replies from Ms. Yuko Takahashi to the registered letters identified above in paragraph 5.
7. I declare further that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States

Masayuki TAKAHASHI et all
Serial No. 09/702,828

Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Respectfully Submitted,

December 12, 2001

Date Signed

Hideo Nakano

Hideo NAKANO

Title: Manager of Patent & Information
Section – Urawa Planning Department, R& D
Division

電話番号検索画面

個人/企業/フリー

ファイル(E) 編集(E) サービス(M) 設定(S) 電話(T) ヘルプ(H)

?

【種別】

個人情報

企業情報

カラオケ/他

【名義情報】

姓:

名:

【住所情報】

都道府県:

市区町村:

字・丁目:

番地:

検索

サービス更新【9月8日】

本サービスで取得した電話番号情報は通話以外の目的には利用できません

通信料の他に検索料がかかります

サービスは9月8日に更新しました

条件をカナ、ひらがなまたは英数字で入力して下さい。

検索 0回
00:00:16

BEST AVAILABLE COPY

電話番了検索結果

インターネット 編集(E) 検索(F) 設定(S) 電話(D) 印刷(P)

名 義 住 所

| 名 義 | 電話番号 | 住 所 |
|-----------|--------------|-----------------|
| 001 高橋 雅輝 | 049-287-1368 | 鶴ヶ島市富士見3-10-201 |
| 002 高橋 儀一 | 049-287-4684 | 鶴ヶ島市富士見3 |
| 003 高橋 孝志 | 049-285-1457 | 鶴ヶ島市富士見4-4-27 |
| 004 高橋 幸一 | 049-286-5909 | 鶴ヶ島市富士見4-24-28 |
| 005 高橋 恒夫 | 049-286-3850 | 鶴ヶ島市富士見3-25-203 |
| 006 高橋 守彦 | 049-271-3712 | 鶴ヶ島市富士見2-13-11 |
| 007 高橋 修二 | 049-286-8287 | 鶴ヶ島市富士見5-18-22 |
| 008 高橋 勝美 | 049-271-5182 | 鶴ヶ島市富士見2-35-25 |
| 009 高橋 章 | 049-285-4656 | 鶴ヶ島市富士見2-22-25 |
| 010 高橋 信隆 | 049-287-9661 | 鶴ヶ島市富士見2-32-9 |
| 011 高橋 直基 | 049-285-4091 | 鶴ヶ島市富士見3-24-203 |
| 012 高橋 直甫 | 049-286-5256 | 鶴ヶ島市富士見2-34-6 |
| 013 高橋 博 | 049-287-3011 | 鶴ヶ島市富士見3-19-104 |

検索件数: 13件

再検索 上位置検索 下位置検索 詳細情報 保存 入力画面

検索1回 00:00:23

BEST AVAILABLE COPY

| | | | | | | |
|------|--|------------|-----------|------------|----|---|
| 世帯主 | 省 略 | | | | | |
| 住所 | 緑町4丁目15番26号 | | 昭36年 1月1日 | | 転入 | |
| 省 略 | | | | | | |
| 氏名本籍 | 氏名 | 高橋 祐子 | 生年月日 | 昭33年 1月28日 | 性別 | 女 |
| | 続柄 | | | | 省 | 略 |
| | 住民となった年月日 | 昭54年 5月22日 | | | | |
| | 筆頭者 | 省 略 | | | | |
| 4 籍 | 昭54年 5月22日 東京都田無市向台町4丁目22番33号 (長嶺要伍方) から転入 | | | | | |
| | 埼玉県鶴ヶ島市富士見2丁目13番1号 ライオンズマンション301 へ転出予定 平12年12月28日届出 | | | | | |
| | 平12年12月28日 埼玉県鶴ヶ島市富士見2丁目13番1-301号 ライオンズマンション若葉富士見公園 へ転出 平13年 1月12日通知 | | | | | |
| | 平12年12月28日 〒350-2201 省 略 | | | | | |
| 氏名本籍 | 氏名 | 以下余白 | 生年月日 | | 性別 | |
| | 続柄 | | | | 省 | 略 |
| | 住民となった年月日 | | | | | |
| | 筆頭者 | | | | | |
| 氏名本籍 | 氏名 | | 生年月日 | | 性別 | |
| | 続柄 | | | | 省 | 略 |
| | 住民となった年月日 | | | | | |
| | 筆頭者 | | | | | |

0129305 A

(一部)

1 - 1

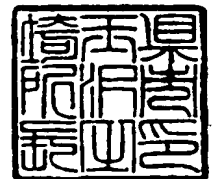
この写しは、住民票の原本と相違ないことを証明します。

平成 13 年 10 月 2 日

埼玉県所沢市長



藤 博



(C)

①

2001年10月16日

高橋祐子様

旭電化工業株式会社
研究企画部 情報特許室
浦和情報特許 G
課長 中野 栄郎

拝啓、

高橋家の皆様方におかれましては益々ご健勝のこととお喜び申し上げます。

さて、このたび故高橋雅之殿が寄与された下記発明を米国に出願にすることとなりました。
米国への出願につきましては法律上発明者のサインが必要となっております。つきまして
はお手数ですが、相続人として別紙書類へサインと日付の記入の上、同封の封筒にてご返
送下さる様お願い致します。

} ②

また、故高橋雅之殿が寄与された発明で同様の書類が必要となる発明が別に2、3件ございます。これらの発明に関する書類につきましても今後、サインをお願いすることとなります。

突然このようなお手紙を差し上げ、驚かれたことと思いますが、諸般の事情をご賢察の上、ご理解頂きたく、宜しくお願い致します。

敬具

③

記

発明の名称：「自動車内外装材」

発明者：高橋雅之様（相続人：高橋祐子様）、幸野俊則様、福島充様（3名）

出願国：アメリカ

| | | |
|------|----------|----|
| 同封物： | 宣誓書 | 1通 |
| | 譲渡証 | 2通 |
| | 弁理士よりの書類 | 1通 |

以上

連絡先：本件に関するご質問がありましたら、以下の連絡先へお願い致します。

旭電化工業株式会社

研究企画部 情報特許室 浦和情報特許 G

担当：(室長) 山田和正 (課長) 中野栄郎

電話：048-838-2222

FAX：048-838-2220

E-mail: hideo-n@adk.co.jp

(2)

高橋祐子様

2001年11月06日

旭電化工業株式会社
研究企画部 情報特許室
浦和情報特許 G
課長 中野 栄郎

拝啓、

高橋家の皆様方におかれましては益々ご健勝のこととお喜び申し上げます。

さて、先日ご依頼いたしましたアメリカ特許庁へ提出する書類への、サインと日付の記入の件、どのような状況でしょうか。

お忙しいところ恐れ入りますが、期日（2001年11月19日）までに提出が必要な書類であり、諸般の事情をご賢察の上、ご理解頂きたく、宜しくお願い致します。

もし、ご不明な点がありましたら下記連絡先までお手紙、お電話を頂きますようお願い致します。

また、本状と行き違いのせつはご容赦下さい。

敬具

連絡先：本件に関するご質問がありましたら、以下の連絡先へお願い致します。

旭電化工業株式会社

埼玉県さいたま市白幡5-2-13

研究企画部 情報特許室 浦和情報特許 G

担当：(室長) 山田和正 (課長) 中野栄郎

電話：048-838-2222

FAX：048-838-2220

E-mail: hideo-n@adk.co.jp

(F)

書留郵便物受領証(乙)

| (差出人の住所氏名) | | さいたま市白樺5丁目2番13号 | | | 様 |
|------------|--------------------|-----------------|---------|----|---|
| | | 旭電化工業株式会社 | | | |
| | | 樹脂添加剤開発研究所 | | | |
| 受取人の氏名 | 引受番号 | 郵便料 | 申出損害要償額 | 摘要 | |
| 高橋 祐子 様 | 435-22- 47722-4 | 430 | | カ | |
| | | | | | |
| | | | | | |

御注意 この受領証は、損害賠償の請求をするときその他の場合に必要ですから大切に御保存ください。
簡易書留の損害賠償額は8千円を限度とする実損額です。
(摘要欄の記号、カン(簡易)、ソク(速達)、ナイ(内容証明)、ハイ(配達証明)、トク(特別速達)、シ(引受時刻証明)、ダイ(代金引換)。

ゆうちょゆうゆうゆうゆう
ヨウ 郵便局
01.11.06*12-18

①

②

(E)

書留郵便物受領証(乙)

| (差出人の住所氏名) | | さいたま市白樺5丁目2番13号 | | | 様 |
|---------------|--------------------|-----------------------|---------|----|---|
| | | 旭電化工業株式会社 | | | |
| | | 樹脂添加剤開発研究所 | | | |
| 受取人の氏名 | 引受番号 | 郵便料 | 申出損害要償額 | 摘要 | |
| 高橋 祐子 様 | 435-22- 44363-5 | 510 | | カ | |
| 平賀国際 特許事務所 | 435-22- 44364-6 | 470 470 | | カ | |
| | | | | | |
| | | | | | |

御注意 この受領証は、損害賠償の請求をするときその他の場合に必要ですから大切に御保存ください。
簡易書留の損害賠償額は8千円を限度とする実損額です。
(摘要欄の記号、カン(簡易)、ソク(速達)、ナイ(内容証明)、ハイ(配達証明)、トク(特別速達)、シ(引受時刻証明)、ダイ(代金引換)。

ゆうちょゆうゆうゆうゆう
ヨウ 郵便局
01.10.16*12-18

①

②

BEST AVAILABLE COPY

旭電化工業株式会社
浦和情報特許グループ
グループリーダー
山田 和正 様

2001 (平成13) 年1月22日

〒102-0083

東京都千代田区麹町5丁目4番地
クロスサイド麹町

三浦特許事務所

弁理士 三浦良和

TEL 03-3511-4861

FAX 03-3511-4862



外国特許出願 (US) 関係書類送付のご案内

拝啓 時下益々ご清栄のこととお喜び申し上げます。
さて、下記の外国特許出願 (US) につきまして
関係書類をお送り致しますので、ご査収/ご手配の程、
お願い申し上げます。

敬具

記
件名 : 自動車内外装材
発明者 : 高橋雅之様, 幸野俊則様, 福島 充様 (3名)
出願国名 : パリ条約ルート/米国 09/298, 902 (99/4/26出願) のCIP出願
優先権主張 : ①特願平10-132654号, '98年4月27日, 弊985003
貴社整理番号 : 弊所整理番号 : FAS-170UScip-1

送付書類

- (1) 現地代理人へのCIP出願・修正個所の指示書 (全7枚, 00/10/31)
- (2) 現地代理人よりCIP出願報告書 (全1枚, 00/11/1)
とCIP出願書類, 同時提出のIDS書類 (文献は添付省略)
- (3) 現地代理人へ発明者死亡の場合のサイン問い合わせと
サイン用紙の請求 (全2枚, 00/11/24)
- (4) 現地代理人より発明者死亡の場合の取り扱い返答 (全2枚, 00/11/24)
サイン書類 譲渡証 (2通)、 宣言書 (1通)

問い合わせ (3) に対する返答 (4) に依りますと、亡くなられました高橋雅之様に代り相続人である高橋祐子様がサインすべきとのことです。

またCIP出願時には必ず必要になるという訳ではありませんが、最終的には高橋祐様が唯一の相続人であることを証明する、例えば裁判所の証明書などが必要になるとのことです。従いまして、その証明書も併せて送るように現地代理人は要求しています。

添付のサイン書類に各発明者及び高橋祐様のサインを頂きますようお手数ですがご手配をお願い申し上げます。譲渡証は2通あります。宣言書は1通です。また上記サイン書類を先に頂きたく宜しくお願い申し上げます。

また遅くなっても結構ですので、上記相続証明書のご手配もお願い申し上げます。証明書の翻訳は弊方にて準備致します。

(なお、高橋雅之様が発明者のお一人に含まれています2000年6月15日付
出願のPCT/JP00/03912「造核剤」、弊FAS-189PCTも本年01/12/15期限の米
国移行時に、同様の高橋祐子様のサイン及び相続証明書が必要になるも
のと考えています。)


以上、ご査収／ご手配の程お願い申し上げます。

(H)-1

FACSIMILE (全5枚) & 後日MAIL
2001 (平成13) 年7月30日

旭電化工業株式会社
浦和情報特許グループ
グループリーダー 山田 和正 様
ご担当 中野 栄郎様

〒102-0083
東京都千代田区麹町5丁目4番地
クロスサイド麹町

三浦特許事務所
弁理士 三浦良和 
TEL 03-3511-4861
FAX 03-3511-4862

外国特許出願 (US) 関係書類送付のご案内

拝啓 時下益々ご清栄のこととお喜び申し上げます。
さて、下記の外国特許出願 (US) につきまして
関係書類をお送り致しますので、ご査収並びにご検討
の程、お願い申し上げます。

敬具

件名 : 自動車内外装材 ^記
発明者 : 高橋雅之様, 幸野俊則様, 福島 充様 (3名)
出願国名 : パリ条約ルート/米 09/702, 828,
09/298, 902 (99/4/26出願) のCIP出願
優先権主張 : ①特願平10-132654号, '98年4月27日, 弊985003
貴社整理番号 : 弊所整理番号 : FAS-170UScip-1

送付書類

- (6) 現地代理人へ相続人行方不明の件の問い合わせ (全1枚, 01/2/27)
- (7) 現地代理人より (6) に対する回答とDeclaration例 (全4枚, 01/2/27)
- (8) 現地代理人へDeclaration提出期限延長1ヶ月指示書 (全1枚, 01/3/6)
- (9) 現地代理人へ弊Declaration案送付書 (全1枚, 01/3/19, 内容省略)
- (10) 現地代理人より修正Declaration案送付書 (全1+サイン用紙3枚, 01/3/26)
- (11) 現地代理人へDeclaration送付書 (1枚, 添付書類省略, 01/4/6)
- (12) 現地代理人よりDeclaration提出報告書 (全10枚, , 01/4/11)
- (13) 現地代理人よりOfficial Filing Receipt受報告書 (全5枚, 01/5/2)
- (14) 現地代理人よりPetitionの却下の決定受の報告書 (全3枚, 01/7/27fax)

この度、上記 (14) を受けました。これは (12) において発明者お二人のDeclarationと共に提出しました高橋祐子様の所在が見いだせないとの宣言書付きPetitionに対する決定です。

(14) の決定に依りますと、所在発見努力の証明が不十分との理由です。少なくとも電話帳を調べる等の必要があると示唆しています。現地代理人はインターネットなども活用できるのではないかと述べています。

USPTOには、9/19 (延長料を払えば2002/1/19まで延長可能) 迄に再度Pe

(H)-2

titionを提出しなければなりません、それには上記のような調査結果(努力を証明できるもの)を提出する必要があるとのことです。

更に再調査をされて、高橋祐子様の方が見いだされれば、再度全員のサインを用意すればよいと考えます。またやはり見出せなければ、電話帳による調査結果等を付けるべきかと思われます。更に調査会社に依頼するとか、市役所の市民課等へも調査を依頼する等の方法も考えられます。ご指示があれば、弊所でも何らかの調査のお手伝いができるものと考えます。

(PCT/JPO0/003912も本年12/15に移行期限を迎え、6/29日付で移行に関するご指示を頂きました。この件も高橋 雅之様が発明者になっておられますので、同様の問題を生じます。この際、十分に調査をされてはいかがでしょうか。)

取り敢えず、決定を受けましたことをご報告申し上げます。

02.08.22-2

留・配達記録郵便物受領証 (お客様控)

1-1

(差出人の住所氏名) さいたま市白鶴5丁目2番13号
 旭電化工業株式会社 様
 樹脂添加剤開発研究所

| 受取人の氏名 | 引受番号 | 郵便料 | 申出損害賠償額 | 摘要 |
|--------|--------------------|-----|---------|----|
| 高橋祐子 様 | 438-49- 17506-4 | 740 | --- | 簡易 |
| | | | | |
| | | | | |

1-2


ご注意 この受領証は、損害賠償の請求をするときその他の場合に必要ですから大切に保存してください。
 簡易書留の損害賠償額は、8千円を限度とする英換額です。

摘要欄：カン(簡易)、キロ(配達記録)、ソク(速達)、ハイ(配達証明)の記号
 ナイ(内容証明)、トク(特別送達)、ダイ(代金引換)
 シ(引受時刻証明)、シテ(配達日指定)
 配達状況がわかります。フリーダイヤル 0120-232886
 インターネット <http://www.postal.mpt.go.jp/>
 〒07150

浦和中央 郵便局
 02.08.02*12-18

2002年08月01日

埼玉県鶴ヶ島市富士見2丁目13番1号
ライオンズマンション若葉富士見公園301
高橋 祐子 様

旭電化工業株式会社
研究企画部 情報特許室
浦和情報特許G 
課長 中野 栄郎

2-1

拝啓、

高橋家の皆様方におかれましては益々ご健勝のこととお喜び申し上げます。

さて、先日ご依頼いたしましたアメリカ特許庁へ提出する書類への、サインと日付の記入の件、アメリカ特許庁より特許明細書を添付の上、再度連絡して意思を確認するようにとの指示がありました。

2-2

下記書類をお送り致します。

お忙しいところ恐れ入りますが、特許出願上必要な書類であり、諸般の事情をご賢察の上、ご理解頂きたく、宜しくお願い致します。

もし、ご不明な点がありましたら下記連絡先までお手紙、お電話を頂きますようお願い致します。

また、本状と行き違いのせつはご容赦下さい。

敬具

同封書類

「自動車内外装材」に関わる書類として

| | |
|------------------------|----|
| 日本出願公開公報 特開平11-310667号 | 1通 |
| アメリカ出願英文明細書 | 1通 |
| 委任状 | 1通 |
| 譲渡証 | 1通 |

「造核剤」に関わる書類として

| | |
|-------------------------|----|
| 日本出願公開公報 特開2001-059040号 | 1通 |
| アメリカ出願英文明細書 | 1通 |
| 委任状 | 1通 |
| 譲渡証 | 1通 |

2-3

連絡先：本件に関するご質問がありましたら、以下の連絡先へお願い致します。

旭電化工業株式会社

埼玉県さいたま市白幡5-2-13

研究企画部 情報特許室 浦和情報特許G

担当：(室長) 山田和正 (課長) 中野栄郎

電話：048-838-2222

FAX：048-838-2220

E-mail：hideo-n@adk.co.jp

Partial translation of the exhibits into English-language

1-1.

Registered mail receipt (Duplicate for sender)

(Sender's address and name)

2-23, Shirahata 5-chome, Saitama-shi

ASAHI DENKA KOGYO K.K,

Developmental Institute of Additives for resins

(Receiver's name)

Ms. Yuko TAKAHASHI

1-2.

URAWA central post office

August 2, 2002

2-1.

August 1, 2002

Ms. Yuko TAKAHASHI

Raionzu-Mansion Wakaba Fujimi Kouen 301,

13-1, Fujimi 2-chome, Tsurugashima,

Hideo NAKANO

Manager of Patent & Information

Section-Urawa Planning Department, R&D Division

ASAHI DENKA KOGYO K.K,

2-2.

In connection with our request for your signature and date to the formal documents for filing a patent application to USPTO, we have been recently suggested from USPTO to confirm again your intention to execute the documents for the subject applications with accompanying English version specifications. I attached the formal documents for your signature and date listed below.

I am sorry to trouble you, but I hope you will understand the circumstances which are related to patent applications.

2-3.

Attached documents

A copy of Japanese Patent Application (Iade open) No.2001 – 059040.

A copy of an English version of the corresponding Specification for U.S application.

An original Declaration and Power of attorney for signature.

An original Assignment for signature.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-59040
(P2001-59040A)

(43) 公開日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

| | | | |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
| C 0 8 K 5/527 | | C 0 8 K 5/527 | |
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-179856 (P2000-179856)

(22) 出願日 平成12年6月15日 (2000.6.15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-168864

(32) 優先日 平成11年6月15日 (1999.6.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 00000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 春名 徹
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 雅之
埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74) 代理人 100090491
弁理士 三浦 良和

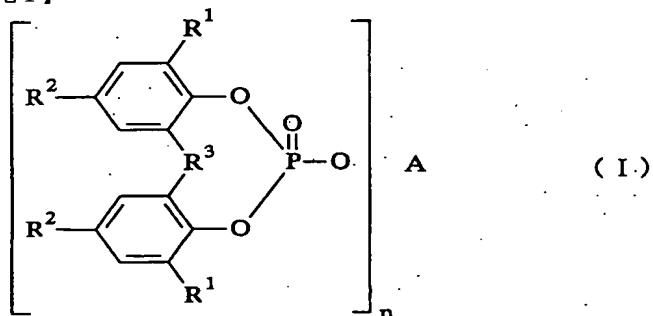
(54) 【発明の名称】 造核剤

(57) 【要約】

【課題】 樹脂へ添加する際の取り扱いに優れ、添加された樹脂の透明性や機械強度の向上効果にも優れた造核剤を提供すること。

【解決手段】 長軸の平均粒径が10 μm以下であり、平均アスペクト比が10以下であり、かつ、かさ比重が0.1以上である一般式 (I) で表わされる芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤。

【化1】

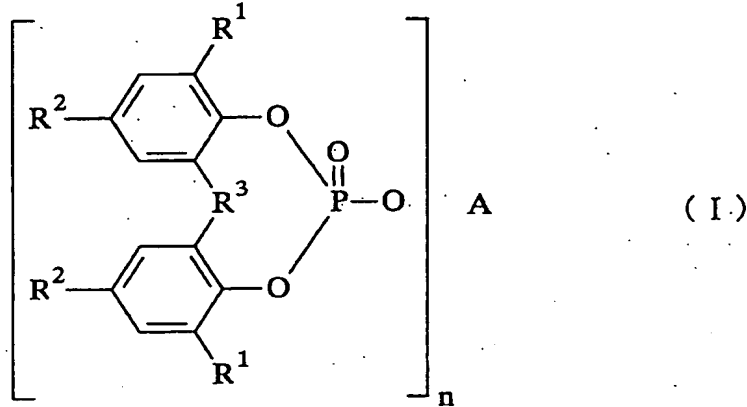


(式中、R¹は炭素原子数4～8のアルキル基を、R²は

水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基を、R³は炭素原子数1～4のアルキリデン基を、Aはn個の金属を、nは1～2の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 長軸の平均粒径が 10 μm 以下であり、平均アスペクト比が 10 以下であり、かつ、かさ比重が



(式中、R¹は炭素原子数 4～8 のアルキル基を、R²は水素原子または炭素原子数 1～8 のアルキル基を、R³は炭素原子数 1～4 のアルキリデン基を、A は n 価の金属を、n は 1～2 の整数を表す。)

【請求項 2】 平均粒径が 5 μm 以下である請求項 1 記載の造核剤。

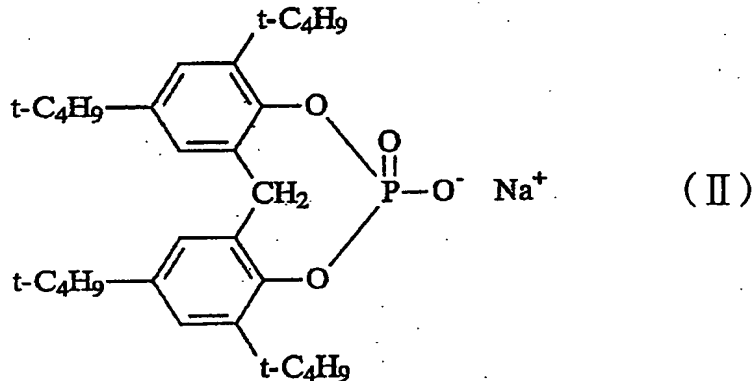
0. 1 以上である一般式 (I) で表わされる芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤。

【化 1】

【請求項 3】 A がアルカリ金属である請求項 1 または 2 記載の造核剤。

【請求項 4】 一般式 (I) で表わされる化合物が式 (II) で表される化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載の造核剤。

【化 2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、取り扱い性に優れ、樹脂の透明性、機械強度の向上効果にも優れたリン酸エステル金属塩系造核剤に関し、より詳細には、特定の範囲の平均粒径、アスペクト比およびかさ比重を有することを特徴とする樹脂へ添加する際の取り扱い性に優れ、添加された樹脂の透明性や機械強度の向上効果にも優れた造核剤に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】芳香族リン酸エステル金属塩は結晶性合成樹脂の結晶化温度を高くし、透明性及び機械強度を向上する造核剤として広く用いられている。これら芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤は、柱状結晶化合物であり、樹脂へ練り込む際の

分散性を向上するために 10 μm 以下に微粉化されることが好ましいが、従来の微粉化物はアスペクト比が大きく、かさ比重が小さいものであり、自動計量に不向きであり、流動性が乏しいことによるホッパーなどからの仕込み性不良の問題があった。

【0003】微粉化すれば分散性は向上するが流動性が低下、粒径を大きくすれば流動性は向上するが分散性が低下し、造核剤としての透明性改良効果や機械強度向上効果が低下するため、微粒子でありながら流動性に優れた造核剤が望まれていた。

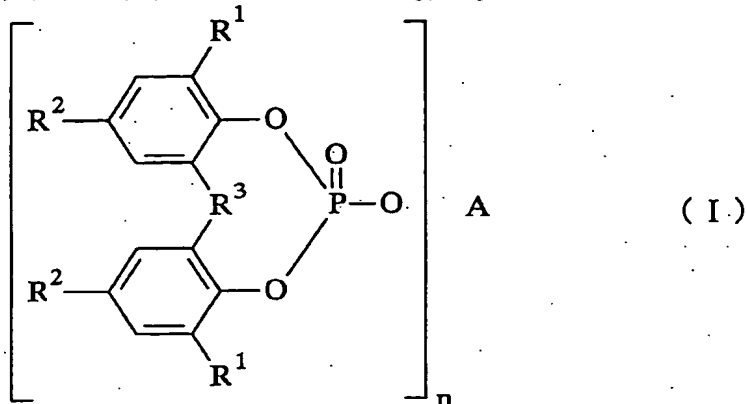
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の現状に鑑み鋭意検討を行った結果、芳香族リン酸エステル金属塩の平均粒径、平均アスペクト比及びかさ比重の範囲を特定の範囲内に制御することで、微粉でありながら流

動性に優れた芳香族リン酸エステル金属塩が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第1は、長軸の平均粒径が10 μ m以下であり、平均アスペクト



(式中、R¹は炭素原子数4～8のアルキル基を、R²は水素原子または炭素原子数1～8のアルキル基を、R³は炭素原子数1～4のアルキリデン基を、Aはn価の金属を、nは1～2の整数を表す。)

また本発明の第2は、平均粒径が5 μ m以下である本発明の第1の造核剤を提供するものである。また本発明の

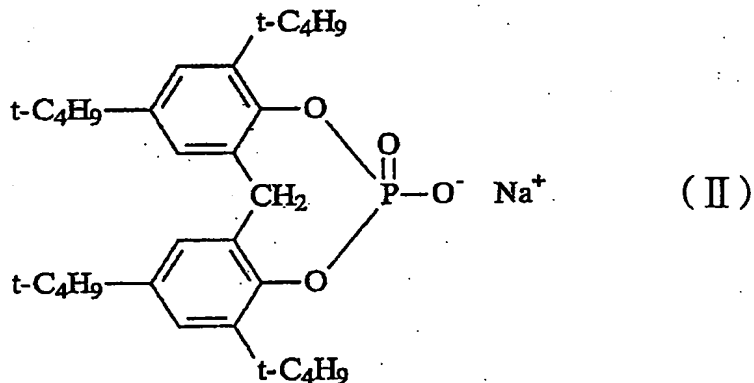
比が10以下であり、かさ比重が0.1以上の一般式(I)で表される芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤を提供することである。

【0006】

【化3】

第3は、Aがアルカリ金属である本発明の第1または2の造核剤を提供するものである。更に本発明の第4は、一般式(I)で表わされる化合物が式(II)で表される化合物である本発明の第1～3のいずれかの造核剤を提供するものである。

【化4】



【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0008】(芳香族リン酸金属塩)一般式(I)におけるR¹で表される炭素原子数4～8のアルキル基としては、例えば、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチルなどが挙げられる。

【0009】R²で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、第三ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第三オクチルなどが挙げられる。

【0010】R³で表されるアルキリデン基としては、例えば、メチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデンなどが挙げられる。

【0011】Aで表される金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛などが挙げられ、アルカリ金属が造核剤としての効果に優れるので好ましい。

【0012】長軸の平均粒径、平均アスペクト比およびかさ比重が特定の範囲内である本発明に係る芳香族リン酸エステル金属塩の製造方法としては、従来公知の方法で合成した芳香族リン酸エステル金属塩をボールミル、ヘンシェル、ニーダなどの粉碎装置を用いて粉碎することによって製造できる。

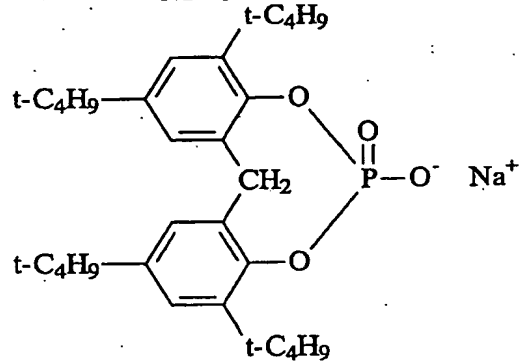
【0013】一般式(1)で表わされる化合物としては、より具体的には以下の化合物No.1~5の化合物が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何

等制限を受けるものではない。

【0014】

【化5】

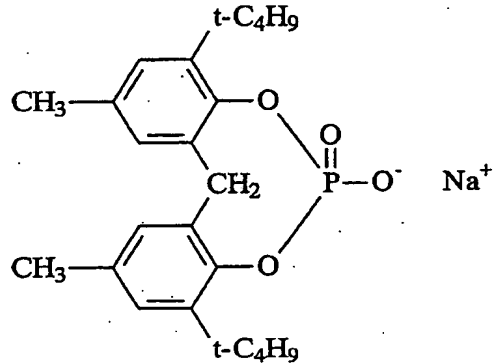
化合物 No.1



【0015】

化合物 No.2

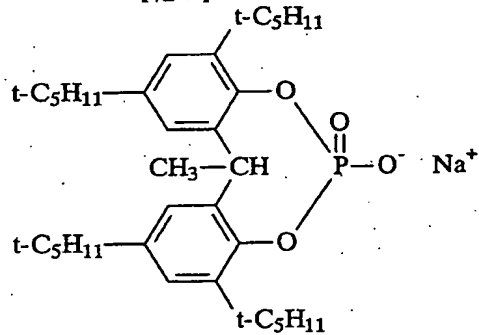
【化6】



【0016】

化合物 No.3

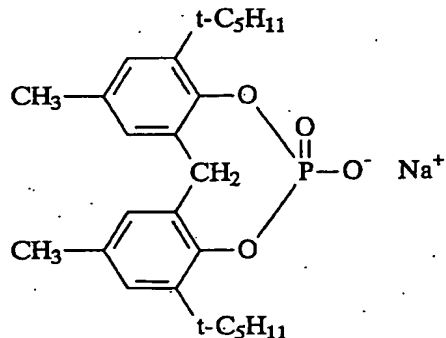
【化7】



【0017】

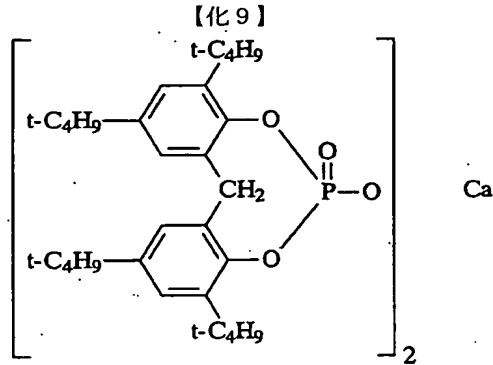
化合物 No.4

【化8】



【0018】

化合物 No. 5



【0019】上記式中、化合物No. 1は造核剤としての効果に特に優れるので好ましい。

【0020】また、本発明に係る化合物は針状の結晶性化合物であり、長軸方向の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものが、特に $5\mu\text{m}$ 以下のものが分散性に優れるので好ましい。

【0021】上記一般式(1)で表される芳香族リン酸エステル金属塩の合成方法は前記のように特に限定されるものではなく、公知の製法で合成され、粉碎方法を組み合わせたり、特定の粉碎方法で一定時間範囲粉碎することで平均粒径、アスペクト比及びかさ比重が特定の範囲にある本発明の造核剤が得られる。

【0022】本発明に用いる芳香族リン酸エステル金属塩の長軸の平均粒径は、樹脂へ練り込む際の分散性の向上の点から $10\mu\text{m}$ 以下に微粉化されることが好ましいが、分散性の点で $5\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。下限は特に限定されないものの、粉碎のコスト、流動性の低下を考慮すると $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。なお、長軸の平均粒径が $10\mu\text{m}$ より大きいと流動性は向上するが上記のように分散性が低下し、造核剤としての透明性改良効果や機械強度向上効果が低下するため好ましくない。アスペクト比が、 10 より大きいと、合成樹脂に添加して得られる樹脂組成物の機械的物性が低下する傾向にあり好ましくない。かさ比重が 0.1 より小さいと自動計量に不向きであり、流動性が乏しいことによるホッパーなどからの仕込み性不良の問題がある。

【0023】本発明の造核剤の製造に用いられる粉碎機としては、具体的には、圧縮粉碎型として、ブレーキ、ドッジ、シングル・トグル・ジョークラッシャ、ジャイレトリ、コーン、ハイドロ・コーンクラッシャ、ロール、シングル・ロール、ディスククラッシャなどが挙げられ、衝撃圧縮粉碎型としてはスタンプミル、ハンマミル、インペラブレーカ、インパクトクラッシャ、レイモンド垂直ミル、ディスインテグレータ、ディスメンブレータ、チタンミル、ノボロータ、ミクロンミル、ジェットミル、ジェットパルベライザ、マイクロナイザ、リダクシヨナイザ、噴射式粉碎機、エヤーミル、ボールミル、

チューブミル、ロッドミル、コニカル、トリコンミル、ヒルデブランドミルなどが挙げられ、せん断粉碎型としてはカッティングミル、ロータリクラッシャ、せん断ロールミルなどが挙げられ、摩擦粉碎型としては、挽き臼、パンミル、アトリションミル、エッジランナ、サンドグライнда、スクリュークラッシャ、塔式摩砕機、遠心ローラミル、遠心ボールミル、リングロールミル、高速ボールミル、低速ボールミル、ハイスイングボールミル、プレミアミル、シャロツテミルなどが挙げられる。特に型の異なる2種以上の粉碎機を組み合わせることが望ましい。

【0024】後記実施例及び比較例に示すように、粉碎方法や粉碎時間を選択すること、あるいは組み合わせることにより、長軸の平均粒径が小さくてもアスペクト比が大きい粉末と小さい粉末が得られる。

【0025】本発明の造核剤が用いられる結晶性合成樹脂としては、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ3-メチルペンテン、ポリ4-メチルペンテン、エチレン/プロピレンブロックまたはランダム共重合体などの α -オレフィン重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレートなどの熱可塑性直鎖ポリエステル；ポリフェニレンスルフィド；ポリカプロラクトン；ポリヘキサメチレンアジポアミドなどの直鎖ポリアミドなどを挙げることができる。本発明の造核剤を結晶性合成樹脂に添加する添加量は、樹脂の種類等により異なるが、樹脂 100 重量部に対し、通常 $0.001\sim 10$ 重量部、好ましくは $0.01\sim 5$ 重量部の範囲である。

【0026】前記樹脂としては、 α -オレフィン重合体を例にとると、密度、軟化点、メルトフローレート、分子量分布、溶媒への不溶分の割合、立体規則性の程度、重合触媒の種類、触媒残渣の処理工程の有無、原料となるオレフィンの種類や配合比率などにより本発明の造核剤の添加効果の程度に差異はあるものの、いずれにおいても有効であり、例えば、特開昭63-37148号公報、特開昭63-37152号公報、特開昭63-90552号公報、特開昭63-210152号公報、特開

昭63-213547号公報、特開昭63-243150号公報、特開昭63-243152号公報、特開昭63-260943号公報、特開昭63-260944号公報、特開昭63-264650号公報、特開平1-178541号公報、特開平2-49047号公報、特開平2-102242号公報、特開平2-251548号公報、特開平2-279746号公報、特開平3-195751号公報、特開平7-118466号公報、特開平7-118486号公報、特開平7-133380号公報、特開平7-138421号公報、特開平7-173302号公報、特開平7-173317号公報、特開平7-173341号公報、特開平7-179684号公報、特開平7-179691号公報、特開平7-195592号公報、特開平7-238204号公報、特開平7-242776号公報、特開平7-268143号公報、特開平7-286089号公報、特開平8-27335号公報、特開平8-34885号公報、特開平8-59920号公報、特開平8-59921号公報、特開平8-73671号公報、特開平8-81589号公報、特開平8-81595号公報、特開平8-134293号公報、特開平8-269266号公報、特開平8-291236号公報、特開平8-311272号公報、特開平8-311295号公報、特開平8-231788号公報、特開平9-3274号公報、特開平9-3293号公報、特開平9-12805号公報、特開平9-20840号公報、特開平9-59443号公報、特開平9-59455号公報、特開平9-67501号公報などに記載された樹脂や樹脂組成物が挙げられる。

【0027】本発明の造核剤は、混合物の平均粒径等が本発明で規定する範囲内であれば、一般式(1)で表される異なる芳香族リン酸エステル金属塩からなる造核剤の二種類以上を混合して用いてよい。また、必要に応じてフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、他の造核剤、帯電防止剤、充填剤、難燃剤、滑剤などと併用することが好ましい。

【0028】上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、1,6-ヘキサメチレンビス〔(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス

(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、ステアリル(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレングリコールビス〔(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサメチレンビス〔(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ビス〔(3,3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1,3,5-トリス〔(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、テトラキス〔3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル〕メタン、3,9-ビス〔1,1-ジメチル-2-〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕などが挙げられ、樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、より好ましくは、0.05~5重量部が用いられる。

【0029】上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メ

チルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル) -1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル) -2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル) -オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス

(4, 6-ジ第三ブチルフェニル) フルオロホスファイト、トリス(2-[(2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェニン-6-イル) オキシ] エチル) アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイトなどが挙げられる。

【0030】チオエーテル系酸化防止剤としては、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート) 等のポリオールのβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0031】紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン) 等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジキミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル) フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル) ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類；エチル-α-シアノ-β,

β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル) アクリレート等のシアノアクリレート類；2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル) -4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル) -s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル) -4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシ-5-メチルフェニル) -4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル) -s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類が挙げられる。

【0032】ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ・ジ(トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) ・ジ(トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) -2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル) -2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリアミノ) ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリアミノ) ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジリアミノ) ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] アミノウンデカン、1, 6, 11-トリリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2,

2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ)-s-トリアジン-6-イル] アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

【0033】他の造核剤としては、アルミニウム-p-tert-ブチルベンゾエート、リチウム-p-tert-ブチルベンゾエート等の安息香酸類の金属塩；ジベンジリデンソルビトール、ビス(4-メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(4-エチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(ジメチルベンジリデン)ソルビトール等のベンジリデンソルビトール類；グリセリン亜鉛等の金属アルコラート類；グルタミン酸亜鉛等のアミノ酸金属塩などが挙げられる。

【0034】これらの併用添加剤の添加量は、前記フェノール系酸化防止剤のそれと同じである。

【0035】本発明の造核剤を添加された合成樹脂組成物は、用いられる合成樹脂の特性に応じて建築資材、農業用資材、自動車部品、包装用資材、雑貨、玩具、家電製品など種々の用途に用いることができる。

【0036】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(化合物No. 1の合成) 2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェート1458g (3モル)、水酸化ナトリウム120g (3モル) と水300gの溶液およびメタノール292gをニーダー中

表-1

| | 粉碎方法 | | | | 平均粒径 μm | アスペクト比 | かさ比重 g/cm ³ |
|------|------|-----|----|-----|------------|--------|---------------------------|
| | 方法 | 時間 | 方法 | 時間 | | | |
| 比較例1 | 1 | 0.5 | — | | 3.2 | 2.6 | 0.06 |
| 比較例2 | 1 | 3.0 | — | | 1.8 | 2.3 | 0.08 |
| 比較例3 | 2 | 0.5 | — | | 2.5 | 1.5 | 0.12 |
| 実施例1 | 2 | 3.0 | — | | 1.7 | 7 | 0.15 |
| 実施例2 | 1 | 0.5 | 2 | 0.5 | 1.8 | 9 | 0.13 |
| 実施例3 | 1 | 0.5 | 2 | 2.5 | 0.3 | 2 | 0.25 |
| 実施例4 | 2 | 0.5 | 1 | 2.5 | 0.6 | 6 | 0.19 |

【0039】表-1の比較例1と比較例2および実施例1と比較例3から、粉碎時間を長くすることで平均粒径は粉碎方法によらず小さくなるが、アスペクト比は粉碎方法により粉碎時間を長くすることで小さくなるものと、あまり変化のないものがあることは明かである。すなわち、粉碎方法を選択し、粉碎時間を長くすることでアスペクト比が小さい粉体が得られる。また、実施例2~3から粉碎方法を組み合わせることで効果的にアスペクト比の小さな粉体が得られる。

【0040】以下に、本発明の造核剤を樹脂に添加した場合の効果を参考例により示す。ただし、以下の参考例により本発明はなんら制限されるものではない。

【0041】(参考例1) 重量平均分子量456, 00

に仕込み、室温で一時間混練した。減圧下に乾燥した後粉碎し、1264gの白色粉末の化合物No. 1を得た。得られた化合物No. 1の粉体の長軸の平均粒径(以下、単に「平均粒径」と略す。)は27μm、アスペクト比は16、かさ比重は0.08であった。この粉末を原料粉体Aとして以下の粉碎試験に用いた。

【0037】(粉碎試験) 原料粉体Aを表-1記載の粉碎機で30分および3時間粉碎して各々の平均粒径とアスペクト比およびかさ比重を測定した。また、粉碎方法を組み合わせる効果を確認する目的で2種類の粉碎方法を30分毎行った場合と1種類の粉碎方法を30分間で2種類目を2時間30分行った場合についても平均粒径、アスペクト比、かさ比重を測定した。結果を表-1に示す。なお、粉碎方法としては、方法1：ジェットミル、方法2：ボールミルである。なお平均粒径及びかさ比重(かさ密度)は、JIS R1600に準じて測定した。平均粒径の測定に用いた機器は、「SKレーザーマイクロサイザー」(株式会社セイシン企業製)であり、レーザー回折散乱法による長軸の長さ平均粒径である。また平均アスペクト比は、顕微鏡写真からランダムに100個の結晶について長軸及び短軸の長さを測定し、長軸/短軸の平均を求めた。

【0038】

【表1】

0のポリプロピレン100重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、テトラキス[3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル]メタン0.1重量部、造核剤(表-2参照)0.1重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、250℃で押出して、ペレットとした。このペレットを230℃で射出成形してシート状の試験片を作成した。得られた試験片をASTM D-1003-61に基づいて靱度を測定し、ASTM D-790に基づいて、曲げ弾性率(MPa)を測定した。結果を表-2に示す。

【0042】

【表2】

表-2

| 参考例 | 造核剤 | 霞度 | 曲げ弾性率 |
|-------|-------|----|-------|
| | | | MPa |
| 1-1 | 実施例-1 | 15 | 1880 |
| 1-2 | 実施例-2 | 14 | 1880 |
| 1-3 | 実施例-3 | 12 | 1900 |
| 1-4 | 実施例-4 | 13 | 1890 |
| 比較参考例 | | | |
| 1-1 | 比較例-1 | 20 | 1730 |
| 1-2 | 比較例-2 | 21 | 1760 |
| 1-3 | 比較例-3 | 23 | 1750 |

【0043】(参考例2) 重量平均分子量356,000のエチレンプロピレンランダムポリマー(エチレン含量7モル%)100重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、テトラキス〔3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル]メタン0.1重量部、造核剤(表-3参照)0.1重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、250℃で押出

して、ペレットとした。このペレットを230℃で射出成形してシート状の試験片を作成した。得られた試験片をASTM D-1003-61に基づいて霞度を測定し、ASTM D-790に基づいて、曲げ弾性(MPa)を測定した。結果を表-3に示す。

【0044】

【表3】

表-3

| 参考例 | 造核剤 | 霞度 | 曲げ弾性率 |
|-------|-------|----|-------|
| | | | MPa |
| 2-1 | 実施例-1 | 12 | 1120 |
| 2-2 | 実施例-2 | 12 | 1130 |
| 2-3 | 実施例-3 | 9 | 1150 |
| 2-4 | 実施例-4 | 10 | 1140 |
| 比較参考例 | | | |
| 2-1 | 比較例-1 | 18 | 1050 |
| 2-2 | 比較例-2 | 16 | 1040 |
| 2-3 | 比較例-3 | 17 | 1030 |

【0045】(参考例3) 重量平均分子量323,000のエチレンプロピレンブロックポリマー(エチレン含量10重量%)100重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、テトラキス〔3-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル]メタン0.1重量部、造核剤(表-4参照)0.1重量部をヘンシェルミキサーでブレンドし、250℃で押出

して、ペレットとした。このペレットを230℃で射出成形してシート状の試験片を作成した。得られた試験片をASTM D-1003-61に基づいて霞度を測定し、ASTM D-790に基づいて、曲げ弾性率(MPa)を測定した。結果を表-4に示す。

【0046】

【表4】

表-4

| 参考例 | 造核剤 | 霞度 | 曲げ弾性率 |
|-------|-------|----|-------|
| | | | MPa |
| 3-1 | 実施例-1 | 79 | 1400 |
| 3-2 | 実施例-2 | 79 | 1390 |
| 3-3 | 実施例-3 | 78 | 1410 |
| 3-4 | 実施例-4 | 78 | 1420 |
| 比較参考例 | | | |
| 3-1 | 比較例-1 | 82 | 1280 |
| 3-2 | 比較例-2 | 80 | 1280 |
| 3-3 | 比較例-3 | 80 | 1270 |

【0047】

【発明の効果】芳香族リン酸エステル金属塩系造核剤を長軸の平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比10以下、かさ比重0.1以上に粉碎することで、取り扱い性、す

なわち仕込み性に優れ、粉塵が抑制され、かつ結晶性合成樹脂に添加した際の物性改良効果に優れた造核剤を提供できる。

Description

Nucleating Agent

Technical Field

The present invention relates to a nucleating agent containing a phosphoric acid ester metal salt, which exhibits excellent handling property and exerts excellent effects of improving transparency and mechanical strength of a resin; and more particularly to a nucleating agent characterized by having a certain average particle size, a certain aspect ratio, and a certain bulk specific gravity which individually fall within specified ranges, the agent exhibiting excellent handling property when incorporated into a resin, and exerting excellent effects of improving transparency and mechanical strength of the resin containing the agent.

Background Art

Phosphoric acid aromatic ester metal salts are typical nucleating agents used to elevate the crystallization temperature of a crystalline synthetic resin and improving transparency and mechanical strength of the resin. Such a phosphoric acid aromatic ester metal salt serving as a nucleating agent is a pillar-shaped crystalline compound. When such an agent is incorporated into a resin, in order to enhance dispersibility of the agent in the resin, the agent is preferably finely pulverized so as to attain a particle

size of 10 μ m or less. However, since a conventional finely pulverized nucleating agent has a large aspect ratio and a small bulk specific gravity, the nucleating agent is not suitable for automatic weighing. In addition, since the nucleating agent exhibits poor fluidity, the agent has the problem that transfer of the agent through a hopper, etc. is sometimes unsatisfactory.

When a nucleating agent is finely pulverized, the dispersibility of the agent in a resin is enhanced, but the fluidity of the agent is lowered. In contrast, when the particle size of a nucleating agent is increased, the fluidity of the agent is enhanced, but the dispersibility of the agent in a resin is lowered, resulting in poor effects of improving transparency and mechanical strength of the resin. Therefore, there has been demand for a nucleating agent exhibiting excellent fluidity while assuming a fine particulate form.

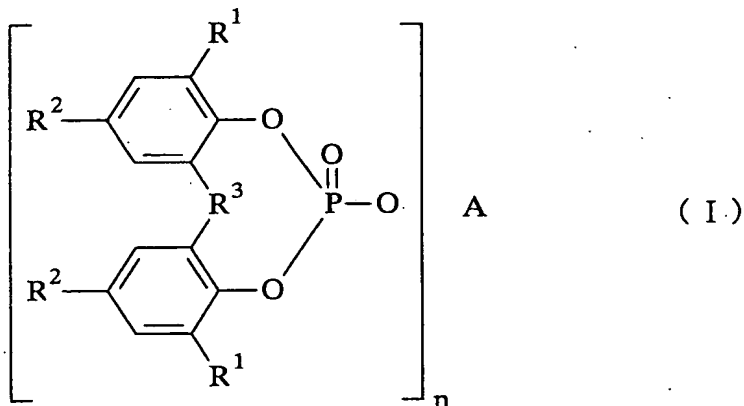
Disclosure of the Invention

An object of the present invention is to provide a nucleating agent exhibiting excellent handling property when incorporated into a resin, and exerting excellent effects of improving transparency and mechanical strength of the resin containing the agent.

In view of the foregoing, the present inventors have performed extensive studies, and have found that, when the average particle size, average aspect ratio, and bulk

specific gravity of a phosphoric acid aromatic ester metal salt are controlled so as to fall within a specific range, the metal salt exhibits excellent fluidity while assuming a fine particulate form. The present invention has been accomplished on the basis of this finding.

Accordingly, a first invention provides a nucleating agent comprising a phosphoric acid aromatic ester metal salt having an average major-axis length of 10 μm or less, an average aspect ratio of 10 or less, and a bulk specific gravity of at least 0.1, the metal salt being represented by the following formula (I):

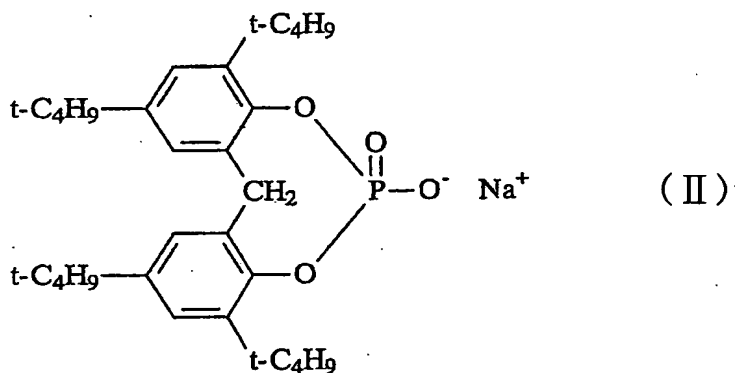


(wherein R^1 represents a C4-C8 alkyl group, R^2 represents a hydrogen atom or a C1-C8 alkyl group, R^3 represents a C1-C4 alkylidene group, A represents a metal having a valence of n, and n is an integer of 1 or 2).

A second invention provides a nucleating agent according to the first invention, wherein the average major-axis length is 5 μm or less.

A third invention provides a nucleating agent according to the first or second invention, wherein the metal represented by A is an alkali metal.

A fourth invention provides a nucleating agent according to any one of the first through third inventions, wherein a compound represented by formula (I) is a compound represented by formula (II).



Best Mode for Carrying Out the Invention

The present invention will next be described in detail.

(Phosphoric acid aromatic ester metal salt)

Examples of the C4-C8 alkyl group represented by R¹ of formula (I) include butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, tert-pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, isooctyl, and tert-octyl.

Examples of the C1-C8 alkyl group represented by R² include methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, tert-pentyl, hexyl, cyclohexyl, heptyl, octyl, isooctyl, and tert-octyl.

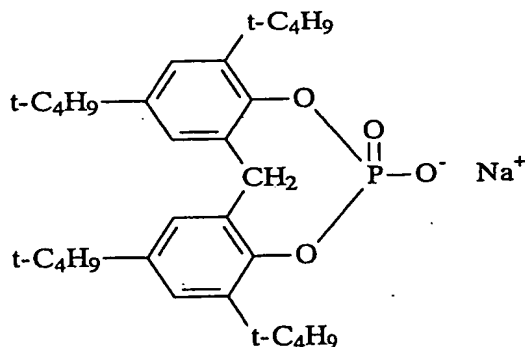
Examples of the C1-C4 alkylidene group represented by R³ include methylene, ethylidene, propylidene, and butylidene.

Examples of the metal represented by A include alkali metals such as lithium, sodium, and potassium; alkaline earth metals such as magnesium and calcium; and zinc. An alkali metal is preferred, since the resultant salt exerts excellent effects as a nucleating agent.

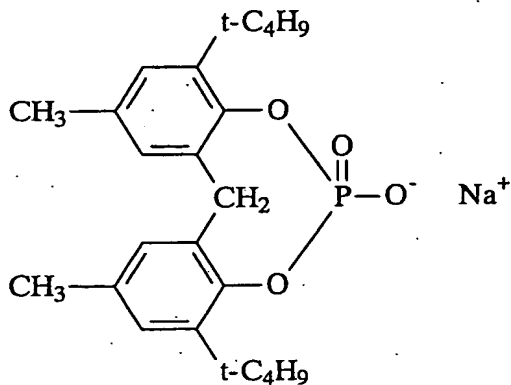
The phosphoric acid aromatic ester metal salt of the present invention having a certain average major-axis length, certain average aspect ratio, and certain bulk specific gravity which individually fall within specified ranges can be produced by pulverizing a phosphoric acid aromatic ester metal salt synthesized through a conventionally known method by use of a pulverization apparatus such as a ball mill, a Henschel mixer, or a kneader.

Specific examples of the compound represented by formula (I) include the following compounds Nos. 1 through 5. However, the present invention is not limited to the following compounds.

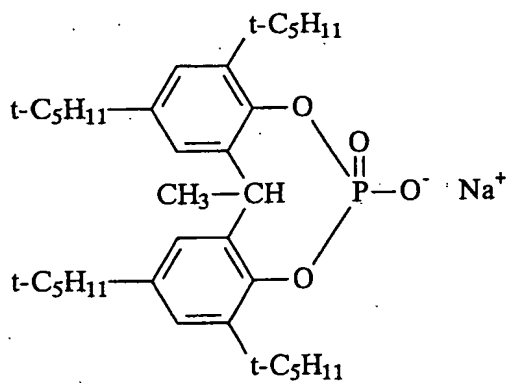
Compound No. 1



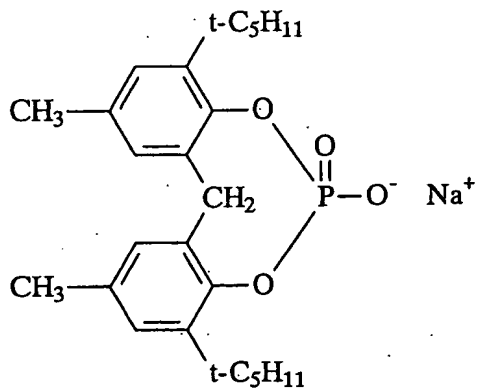
Compound No. 2



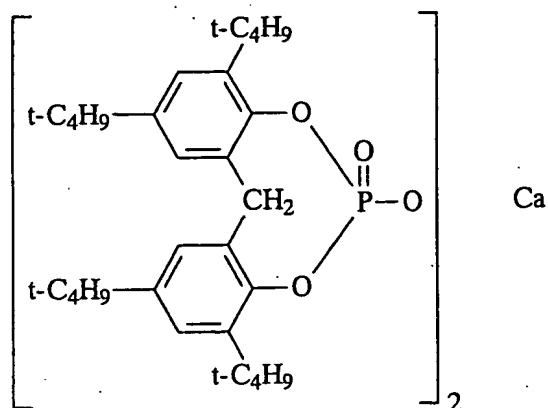
Compound No. 3



Compound No. 4



Compound No. 5



Of these, compound No. 1 is preferred, since it exerts prominently excellent effects as a nucleating agent.

The compound of the present invention is preferably a needle-like crystalline compound, and it preferably has an average major-axis length of 10 μm or less, particularly preferably 5 μm or less, from the viewpoint of excellent dispersibility.

As described above, no particular limitation is imposed on the method for synthesizing the phosphoric acid aromatic ester metal salt represented by the aforementioned formula (I), and the metal salt is synthesized through a known method. The nucleating agent of the present invention having a certain average particle size, a certain average aspect ratio, and a certain bulk specific gravity which individually fall within specified ranges is produced by pulverizing the metal salt for a predetermined period of time, by means of a combination of pulverization methods or a specific pulverization method.

The phosphoric acid aromatic ester metal salt used in the present invention is preferably finely pulverized so as to attain an average major-axis length of 10 μm or less, in order to ensure enhanced dispersibility of the metal salt in a resin when the salt is incorporated into the resin. From the viewpoint of dispersibility, the average major-axis length is more preferably 5 μm or less. The lower limit of the average major-axis length is not particularly limited, but in consideration of costs required for pulverization and lowering of fluidity, the average major-axis length is preferably 0.1 μm or more. When the average major-axis length of the metal salt exceeds 10 μm , the fluidity of the salt is enhanced, with the sacrifice of dispersibility being lowered as described above, resulting in lowering of the effects of the salt (i.e., a nucleating agent) of improving transparency and mechanical strength of a resin containing the salt, which is not preferable. When the aspect ratio of the metal salt exceeds 10, mechanical properties of a resin composition obtained through addition of the salt to a synthetic resin tend to deteriorate, which is not preferable. When the bulk specific gravity of the metal salt is less than 0.1, the salt is not suitable for automatic weighing. In addition, since the salt exhibits poor fluidity, the salt involves a problem that the salt is not easily added, through a hopper, etc., to a resin.

Specific examples of the pulverization apparatus used for producing the nucleating agent of the present invention

include compression pulverization apparatuses such as a brake crusher, a dodge crusher, a single toggle jaw crusher, a gyratory crusher, a cone crusher, a hydro cone crusher, a roll crusher, a single roll crusher, and a disk crusher; impact-compression pulverization apparatuses such as a stamp mill, a hammer mill, an impeller breaker, an impact crusher, a Raymond vertical mill, a disintegrator, a dismembrater, a titanium mill, a novorotor, a micron mill, a jet mill, a jet pulverizer, a micronizer, a reductionizer, a jet pulverization apparatus, an air mill, a ball mill, a tube mill, a rod mill, a conical mill, a tricone mill, and a Hildebrand mil; shear pulverization apparatuses such as a cutting mill, a rotary crusher, and a shear roll mill; and friction pulverization apparatuses such as a hand mill, a pan mill, an attrition mill, an edge runner, a sand grinder, a screw crusher, a pillar-shaped attrition mill, a centrifugal roller mill, a centrifugal ball mill, a ring roller mill, a high-speed ball mill, a low-speed ball mill, a high-swing ball mill, a premier mill, and a Schalotte mill.

Particularly, combined use of two or more different types of pulverization apparatuses is preferred.

As described below in Examples and Comparative Examples, powder of particles having a small average major-axis length and a large average aspect ratio or powder of particles having a small average major-axis length and a small average aspect ratio is obtained by appropriately selecting a specific pulverization method and a certain pulverization

time, or by means of a combination of pulverization methods and times.

Examples of crystalline synthetic resins into which the nucleating agent of the present invention is to be incorporated include α -olefin polymers such as polypropylene, high density polyethylene, low density polyethylene, linear-chain low density polyethylene, polybutene-1, poly(3-methylpentene), poly(4-methylpentene), and ethylene/propylene block or random copolymers; thermoplastic linear-chain polyesters such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyhexamethylene terephthalate; polyphenylene sulfide; polycaprolactone; and linear-chain polyamides such as polyhexamethylene adipamide.

The amount of the nucleating agent of the present invention to be incorporated into a crystalline synthetic resin varies in accordance with the type of the resin. The amount of incorporation is typically 0.001-10 parts by weight, preferably 0.01-5 parts by weight, on the basis of 100 parts by weight of the resin.

When the nucleating agent of the present invention is incorporated into, for example, α -olefin polymer of the aforementioned resins, the effects of the nucleating agent vary in accordance with the density, softening point, melt flow rate, and molecular weight distribution of the polymer; the percentage of components of the polymer which are insoluble in a solvent; the degree of stereospecificity of the polymer; the type of a polymerization catalyst; whether

or not the catalyst residue is treated; and the type of olefins serving as raw materials and the compositional proportions thereof. However, the nucleating agent of the present invention is much or less effective for any of the aforementioned resins. Examples of the resin into which the nucleating agent is to be incorporated include resins and resin compositions described in Japanese Patent Application Laid-Open (*kokai*) Nos. 63-37148, 63-37152, 63-90552, 63-210152, 63-213547, 63-243150, 63-243152, 63-260943, 63-260944, 63-264650, 1-178541, 2-49047, 2-102242, 2-251548, 2-279746, 3-195751, 7-118466, 7-118486, 7-133380, 7-138421, 7-173302, 7-173317, 7-173341, 7-179684, 7-179691, 7-195592, 7-238204, 7-242776, 7-268143, 7-286089, 8-27335, 8-34885, 8-59920, 8-59921, 8-73671, 8-81589, 8-81595, 8-134293, 8-269266, 8-291236, 8-311272, 8-311295, 8-231788, 9-3274, 9-3293, 9-12805, 9-20840, 9-59443, 9-59455, and 9-67501.

The nucleating agent of the present invention may contain a mixture of two or more different phosphoric acid aromatic ester metal salts represented by formula (I), so long as the average particle size, etc. of the mixture falls within the range specified by the present invention. If necessary, the nucleating agent is preferably used in combination with, for example, an antioxidant such as a phenolic antioxidant, a phosphorus-containing antioxidant, or a thioether-containing antioxidant, a UV absorber, a hindered amine photo-stabilizer, another nucleating agent, an antistatic agent, a filler, a flame retardant, or a lubricant.

Examples of the aforementioned phenolic antioxidant include 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol, distearyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate, 1,6-hexamethylenebis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid amide], 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-cresol), 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-methylenebis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-butylidenebis(6-tert-butyl-m-cresol), 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylidenebis(4-sec-butyl-6-tert-butylphenol), 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, 1,3,5-tris(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl) isocyanurate, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 2-tert-butyl-4-methyl-6-(2-acryloyloxy-3-tert-butyl-5-methylbenzyl)phenol, stearyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, thiodiethylene glycol bis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], 1,6-hexamethylenebis[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], a bis[3,3-bis(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)butyric acid] glycol ester, bis[2-tert-butyl-4-methyl-6-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylbenzyl)phenyl] terephthalate, 1,3,5-tris[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxyethyl] isocyanurate, tetrakis[methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane, 3,9-bis[1,1-dimethyl-2-[(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy]ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane, and triethylene glycol

bis[(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate]. The phenolic antioxidant is incorporated into a resin in an amount of 0.001-10 parts by weight, preferably 0.05-5 parts by weight, on the basis of 100 parts by weight of the resin.

Examples of the aforementioned phosphorus-containing antioxidant include tris(nonylphenyl) phosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, tris[2-tert-butyl-4-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenylthio)-5-methylphenyl] phosphite, tridecyl phosphite, octyldiphenyl phosphite, di(decyl)monophenyl phosphite, di(tridecyl)pentaerythritol diphosphite, di(nonylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritol diphosphite, tetra(tridecyl)isopropylidenediphenol diphosphite, tetra(tridecyl)-4,4'-n-butylidenebis(2-tert-butyl-5-methylphenol) diphosphite, hexa(tridecyl)-1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane triphosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)biphenylene diphosphonite, 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, 2,2'-methylenebis(4,6-tert-butylphenyl)-2-ethylhexyl phosphite, 2,2'-methylenebis(4,6-tert-butylphenyl)octadecyl phosphite, 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-tert-butylphenyl) fluorophosphite, tris(2-[(2,4,8,10-tetrakis(tert-butyl)dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphine-6-yl)oxy]ethyl)amine, and a phosphite of 2-ethyl-2-

butylpropylene glycol and 2,4,6-tri-tert-butyl phenol.

Examples of the thioether-containing antioxidant include dialkyl thiodipropionates such as dilauryl thiodipropionate, dimyristyl thiodipropionate, and distearyl thiodipropionate; and β -alkylmercaptopropionic acid esters of polyol such as pentaerythritol tetra(β -dodecylmercaptopropionate).

Examples of the UV absorber include 2-hydroxybenzophenones such as 2,4-dihydroxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, and 5,5'-methylenebis(2-hydroxy-4-methoxybenzophenone); 2-(2'-hydroxyphenyl)benzotriazoles such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-tert-octylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-dicumylphenyl)benzotriazole, 2,2'-methylenebis(4-tert-octyl-6-benzotriazolyl)phenol, and 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-carboxyphenyl)benzotriazole; benzoates such as phenyl salicylate, resorcinol monobenzoate, 2,4-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, 2,4-di-tert-amylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, and hexadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate; substituted oxanilides such as 2-ethyl-2'-ethoxyoxanilide and 2-ethoxy-4'-dodecyloxanilide; cyanoacrylates such as ethyl α -cyano- β , β -diphenylacrylate and methyl 2-cyano-3-methyl-3-(p-methoxyphenyl)acrylate; and triaryltriazines such as 2-(2-hydroxy-4-octoxyphenyl)-4,6-

bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-s-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazine, and 2-(2-hydroxy-4-propoxy-5-methylphenyl)-4,6-bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-s-triazine.

Examples of the hindered amine photo-stabilizer include hindered amine compounds such as 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl stearate, 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl stearate, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl benzoate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) butanetetracarboxylate, tetrakis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) butanetetracarboxylate, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) di(tridecyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) di(tridecyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) malonate, 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol/diethyl succinate polycondensates, 1,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)hexane/dibromoethane polycondensates, 1,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)hexane/2,4-dichloro-6-morpholino-s-triazine polycondensates, 1,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)hexane/2,4-dichloro-6-tert-octylamino-s-triazine polycondensates, 1,5,8,12-tetrakis[2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)amino)-s-triazin-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecane, 1,5,8,12-tetrakis[2,4-bis(N-butyl-

N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino)-s-triazin-6-yl]-1,5,8,12-tetraazadodecane, 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)amino)-s-triazin-6-yl]aminoundecane, and 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)amino)-s-triazin-6-yl]aminoundecane.

Examples of other nucleating agents include metal salts of benzoic acid such as aluminum p-tert-butylbenzoate and lithium p-tert-butylbenzoate; benzylidene sorbitols such as dibenzylidene sorbitol, bis(4-methylbenzylidene) sorbitol, bis(4-ethylbenzylidene) sorbitol, and bis(dimethylbenzylidene) sorbitol; metallic alcoholates such as zinc glyceride; and amino acid metal salts such as zinc glutamate.

The amount of any of such additives incorporated into a resin is equal to that of the aforementioned phenolic antioxidant.

A synthetic resin composition containing the nucleating agent of the present invention can be used in a variety of fields including construction materials, agricultural materials, automobile parts, packaging materials, sundries, toys, and electric appliances, in accordance with properties of the synthetic resin contained in the composition.

Examples

The present invention will next be described in more detail by way of Examples, which should not be construed as

limiting the invention thereto.

(Synthesis of Compound No. 1)

2,2'-Methylenebis(4,6-di-t-butylphenyl) phosphate (1,458 g, 3 mol), sodium hydroxide (120 g, 3 mol) in water (300 g), and methanol (292 g) were added to a kneader, and the resultant mixture was kneaded at room temperature for one hour. The resultant product was dried under vacuum, and then pulverized, to thereby yield white powdery compound No. 1 (1,264 g). The thus-yielded powdery compound No. 1 had an average major-axis length (hereinafter the length will be simply referred to as "average particle size") of 27 μm , an average aspect ratio of 16, and a bulk specific gravity of 0.08. The powder (hereinafter called "raw material powder A") was subjected to the below-described pulverization test.

(Pulverization test)

Raw material powder A was pulverized by use of a pulverization apparatus shown in Table-1 for 30 minutes or three hours, and the average particle size, aspect ratio, and bulk specific gravity of the pulverized product were measured. Furthermore, in order to confirm the effect of combination of pulverization methods, raw material powder A was pulverized by means of two different pulverization methods (for 30 minutes each); or raw material powder A was pulverized by means of one of the two methods for 30 minutes and then by means of the other method for two hours and 30 minutes. In

respective cases, the average particle size, aspect ratio, and bulk specific gravity of the pulverized product were measured. The results are shown in Table-1. The pulverization methods are as follows: method 1: pulverization by use of a jet mill, method 2: pulverization by use of a ball mill.

The average particle size and the bulk specific gravity (bulk density) were measured in accordance with JIS R1600. The average particle size was measured through laser diffraction scattering by use of "SK laser micron sizer" (product of Seishin Enterprise Co., Ltd.). The average aspect ratio was obtained as follows: the lengths of the major axes and minor axes of randomly chosen 100 crystals were measured from a micrograph of the above-pulverized powder, and the average of the ratio of the major axis lengths to the minor axis lengths was obtained.

Table-1

| | Pulverization method | | | | Average particle size | Average Aspect ratio | Bulk specific gravity |
|-------------|----------------------|------|--------|------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | Method | Time | Method | Time | μm | | g/cm ³ |
| Comp. Ex. 1 | 1 | 0.5 | - | | 3.2 | 26 | 0.06 |
| Comp. Ex. 2 | 1 | 3.0 | - | | 1.8 | 23 | 0.08 |
| Comp. Ex. 3 | 2 | 0.5 | - | | 2.5 | 15 | 0.12 |
| Ex. 1 | 2 | 3.0 | - | | 1.7 | 7 | 0.15 |
| Ex. 2 | 1 | 0.5 | 2 | 0.5 | 1.8 | 9 | 0.13 |
| Ex. 3 | 1 | 0.5 | 2 | 2.5 | 0.3 | 2 | 0.25 |
| Ex. 4 | 2 | 0.5 | 1 | 2.5 | 0.6 | 6 | 0.19 |

The results of Comparative Examples 1 and 2, Example 1, and Comparative Example 3 show that, when pulverization time is lengthened, the average particle size is reduced regardless of the pulverization method, and that the average aspect ratio is considerably reduced or slightly reduced in accordance with the pulverization method employed, even when pulverization time is lengthened. Accordingly, when pulverization is carried out by means of an appropriately selected method for a long period of time, powder having a small aspect ratio can be obtained. The results of Examples 2 and 3 show that, when pulverization methods are carried out in combination, powder having a small average aspect ratio can be obtained effectively.

Effects of the nucleating agent of the present invention when incorporated into a resin will next be described by way of Reference Examples, which should not be construed as limiting the invention thereto.

(Reference Example 1)

Polypropylene (weight-average molecular weight: 456,000) (100 parts by weight), calcium stearate (0.05 parts by weight), tetrakis[methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane (0.1 parts by weight), and a nucleating agent (shown in Table-2) (0.1 parts by weight) were blended by use of a Henschel mixer, and the resultant mixture was extruded at 250°C, to thereby form pellets. The resultant pellets were subjected to injection molding at

230°C, to thereby produce sheet-like test pieces. The haze and flexural modulus (MPa) of the thus-produced test piece were measured in accordance with ASTM D-1003-61 and ASTM D-790, respectively. The results are shown in Table-2.

Table-2

| Reference Example | Nucleating agent | Haze | Flexural modulus |
|-------------------------------|------------------|------|------------------|
| | | | MPa |
| 1-1 | Example-1 | 15 | 1880 |
| 1-2 | Example-2 | 14 | 1880 |
| 1-3 | Example-3 | 12 | 1900 |
| 1-4 | Example-4 | 13 | 1890 |
| Comparative Reference Example | | | |
| 1-1 | Comp. Example-1 | 20 | 1730 |
| 1-2 | Comp. Example-2 | 21 | 1760 |
| 1-3 | Comp. Example-3 | 23 | 1750 |

(Reference Example 2)

An ethylene-propylene random polymer (weight average molecular weight: 356,000) (ethylene content: 7 mol%) (100 parts by weight), calcium stearate (0.05 parts by weight), tetrakis[methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane (0.1 parts by weight), and a nucleating agent (shown in Table-3) (0.1 parts by weight) were blended by use of a Henschel mixer, and the resultant mixture was extruded at 250°C, to thereby form pellets. The resultant pellets were subjected to injection molding at 230°C, to thereby produce sheet-like test pieces. The haze and flexural modulus (MPa) of the thus-produced test piece were measured in accordance with ASTM D-1003-61 and ASTM D-790, respectively. The results are shown in Table-3.

Table-3

| Reference Example | Nucleating agent | Haze | Flexural modulus |
|----------------------------------|------------------|------|------------------|
| | | | MPa |
| 2-1 | Example-1 | 12 | 1120 |
| 2-2 | Example-2 | 12 | 1130 |
| 2-3 | Example-3 | 9 | 1150 |
| 2-4 | Example-4 | 10 | 1140 |
| Comparative Reference Example | | | |
| 2-1 | Comp. Example-1 | 18 | 1050 |
| 2-2 | Comp. Example-2 | 16 | 1040 |
| 2-3 | Comp. Example-3 | 17 | 1030 |

(Reference Example 3)

An ethylene-propylene block polymer (weight average molecular weight: 323,000) (ethylene content: 10 wt.%) (100 parts by weight), calcium stearate (0.05 parts by weight), tetrakis[methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane (0.1 parts by weight), and a nucleating agent (shown in Table-4) (0.1 parts by weight) were blended by use of a Henschel mixer, and the resultant mixture was extruded at 250°C, to thereby form pellets. The resultant pellets were subjected to injection molding at 230°C, to thereby produce sheet-like test pieces. The haze and flexural modulus (MPa) of the thus-produced test piece were measured in accordance with ASTM D-1003-61 and ASTM D-790, respectively. The results are shown in Table-4.

Table-4

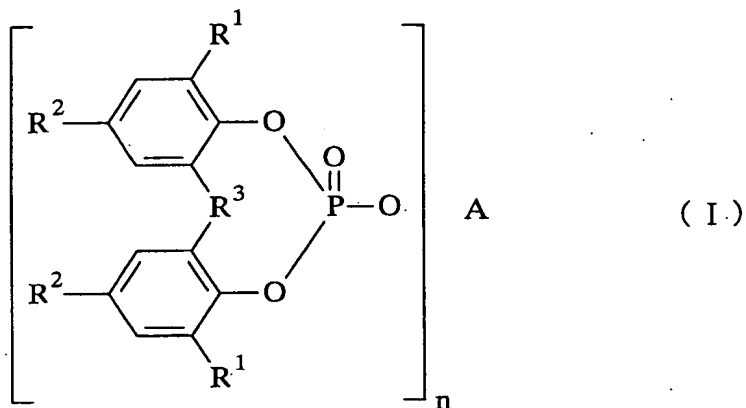
| Reference Example | Nucleating agent | Haze | Flexural modulus |
|----------------------------------|------------------|------|------------------|
| | | | MPa |
| 3-1 | Example-1 | 79 | 1400 |
| 3-2 | Example-2 | 79 | 1390 |
| 3-3 | Example-3 | 78 | 1410 |
| 3-4 | Example-4 | 78 | 1420 |
| Comparative Reference Example | | | |
| 3-1 | Comp. Example-1 | 82 | 1280 |
| 3-2 | Comp. Example-2 | 80 | 1280 |
| 3-3 | Comp. Example-3 | 80 | 1270 |

Industrial Applicability

When a phosphoric acid aromatic ester metal salt nucleating agent is pulverized so as to attain an average major-axis length of 10 μm or less, an average aspect ratio of 10 or less, and a bulk specific gravity of at least 0.1, the resultant nucleating agent exhibits excellent handling property (i.e., chargeability), suppresses generation of dust, and exerts excellent effects of improving properties of a crystalline synthetic resin when incorporated into the resin.

Claims

1. A nucleating agent comprising a phosphoric acid aromatic ester metal salt having an average major-axis length of 10 μm or less, an average aspect ratio of 10 or less, and a bulk specific gravity of at least 0.1, the metal salt being represented by the following formula (I):

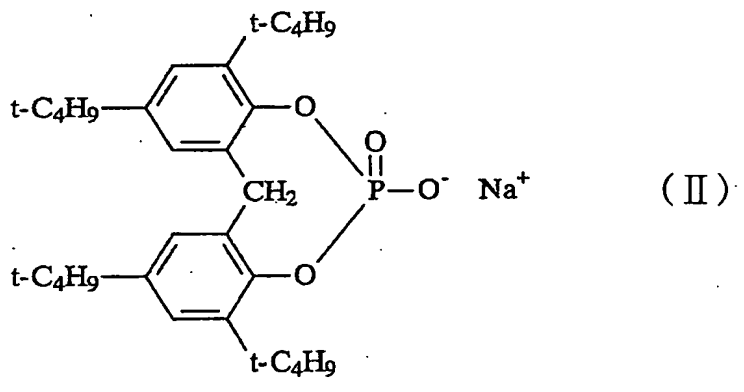


(wherein R^1 represents a C4-C8 alkyl group, R^2 represents a hydrogen atom or a C1-C8 alkyl group, R^3 represents a C1-C4 alkylidene group, A represents a metal having a valence of n, and n is an integer of 1 or 2).

2. The nucleating agent according claim 1, wherein the average major-axis length is 5 μm or less.

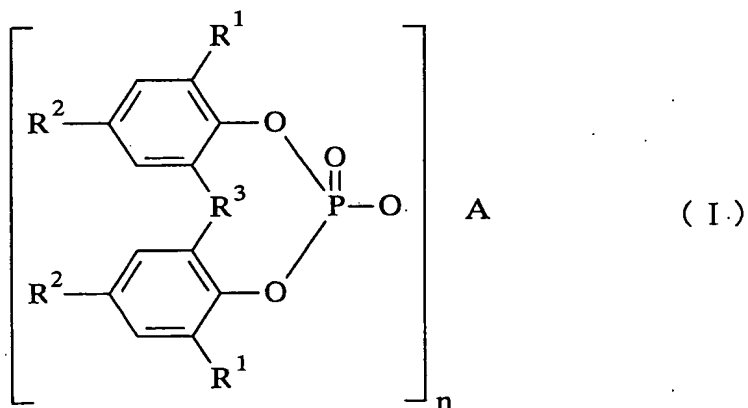
3. The nucleating agent according to claim 1 or 2, wherein the metal represented by A is an alkali metal.

4. The nucleating agent according to any one of claims 1 through 3, wherein the compound represented by formula (I) is a compound represented by formula (II).



Abstract

A nucleating agent containing a phosphoric acid aromatic ester metal salt represented by formula (I) and having an average major-axis length of 10 μm or less, an average aspect ratio of 10 or less, and a bulk specific gravity of 0.1 or more:



(wherein R^1 represents C4-C8 alkyl group, R^2 represents hydrogen or C1-C8 alkyl group, R^3 represents C1-C4 alkylidene group, A is a metal having a valence of n, and n is an integer of 1 or 2). The nucleating agent exhibits excellent handling property when incorporated into a resin, and is highly effective in improving transparency and mechanical strength of the resin containing the agent.